

POSSIBILITIES OF RECYCLING OF LI-ION ACCUMULATORS

Kateřina Karmazínová

Master Degree Programme M1-EVM (2), FEEC BUT

E-mail: xkarma07@vutbr.cz

Supervised by: Tomáš Kazda

E-mail: kazda@vutbr.cz

Abstract: This paper is concerned with topic of lithium-ion batteries recycling. In this document the particular methods containing commercial used recycling processes or only laboratory used processes are discussed. Because rising amount of spent Li-ion accumulators is necessary find proper methods to recycle this type of accumulators. In practical part is described procedure and results performed recycling method.

Keywords: Li-Ion, recycling, cathodes

1 ÚVOD

Li-Ion akumulátory (LIB) patří k nejrozšířenějšímu typu akumulátorů. Vzhledem k narůstajícímu množství zařízení, přístrojů, techniky, ale i rozvíjejícímu se elektromobilnímu průmyslu, kde jsou používány Li-ion akumulátory, vyvstává na povrch také otázka, jak nakládat s Li-Ion akumulátory na konci jejich životního cyklu.

V současné době je i přes značný fenomén recyklace stále recyklováno zhruba jen 5% použitých Li-Ion baterií, z nichž je zrecyklován veškerý materiál akumulátoru, v ostatních procesech dochází pouze k extrakci dražšího kobaltu a ostatních kovů v nich obsažených. [1] Novější procesy recyklace se vyvíjejí za účelem obnovení aktivních katodových materiálů (včetně lithia, které obsahují), které by mohly být znovu použity v bateriích. [2] Hlavním cílem této práce je tedy vytvoření recyklovaného aktivního katodového materiálu a poté i recyklovaného Li-Ion akumulátoru.

2 LI-ION RECYKLAČNÍ PROCESY

V současné době jsou zkoumány různé možnosti recyklace Li-Ion akumulátorů především na laboratorní úrovni. Komerčně dochází pouze k základní recyklaci Li-Ion akumulátorů pro získání dražších kovů – kobalt, nikl, využitím pyrometalurgických metod. Následující tabulka uvádí přehled možných recyklačních procesů dle dvojího dělení, a to na procesy **fyzikální x chemické** a **pyrometalurgické x hydrometalurgické**. Obě tyto dělení se však vzájemně prolínají a často dochází k jejich překrývání a kombinaci.

Dělení recyklačních procesů								
Fyzikální procesy		Hybridní procesy	Chemické procesy					Biologické procesy
Mechanické procesy	Termické metody	Mechano-chemické procesy	Rozpouštěcí metody	Louhování	Chemická precipitace	Extrakce rozpouštědla	Elektrochemické procesy	Bio-louhování
	Pyrometalurgické		Hydrometalurgické					

Tabulka 1: Rozdělení recyklačních metod

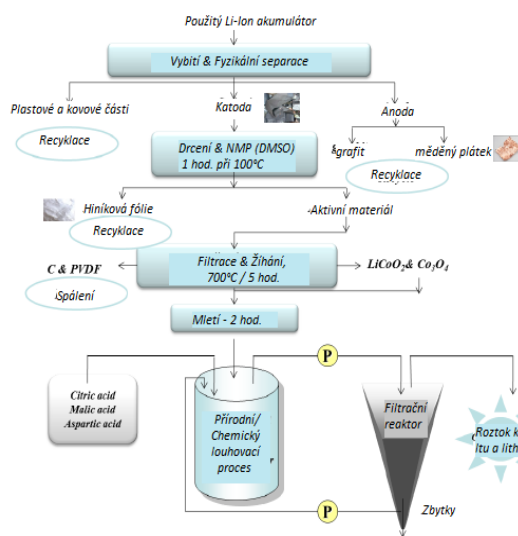
Hlavními způsoby recyklace LIB jsou pyrometalurgie a hydrometalurgické rozpouštěcí procesy. Pyrometalurgické procesy slouží k získávání kobaltu a niklu z LIB, avšak lithium zůstává nezpracované. Zatímco hydrometalurgické metody spolu s biolouhováním získávají také lithium z použitého článku. Ve většině případů však dochází ke kombinaci dvou či více metod a vytváří tak proces, díky kterému může být obnoven téměř veškerý materiál LIB

V této práci bylo pro separaci Li-Ion akumulátoru využito hydrometalurgické rozpouštěcí metody.

2.1 HYDROMETALURGICKÝ PROCES

Hydrometalurgické procesy jsou v popředí zájmu vývoje recyklace LIB a to díky jejich vysoké výtěžnosti všech kovů LIB, ale také díky nižším nárokům na energie a větší šetrnosti k životnímu prostředí.

Hydrometalurgické zpracování (viz Obrázek 1) je jednou z technik používaných k získání kovů v aktivních materiálech akumulátoru (katody a anody). Jedná se o komplexní proces zahrnující různé chemické metody. V prvním kroku tohoto procesu jsou použité LIBs rozebrány na jednotlivé články. Články je nutné nejprve vybit a poté se fyzicky rozdělí na složky katody, anody a pláště. V laboratorním měřítku je oddělení manuální. Katoda je namočená v rozpouštědle, aby se oddělila od hliníkové fólie. Po oddělení od fólie se aktivní materiál podrobí drcení. Dalším krokem procesu je kalcinace při zhruba 700 ° C. Tento krok spaluje uhlík a Polyvinylidenfluorid (PVDF). Následný krok loužení zahrnuje redukci kovového kobaltu na rozpustnější divalentní formu peroxidem vodíku a následným chelátem kovů kobaltu a lithia organickou kyselinou. [3]



Obrázek 1: Hydrometalurgický proces

3 EXTRAKCE AKTIVNÍ VRSTVY Kladné ELEKTRODY

V této práci byl jako vzorek zvolen prizmatický Li-Ion akumulátor Microsoft BV-T4D s kapacitou 3340 mAh z mobilního telefonu Microsoft Lumia 950 XL, který byl nejprve podroben mechanické separaci jednotlivých částí akumulátoru a následně rozpouštěcímu procesu jednoho dílu katody.

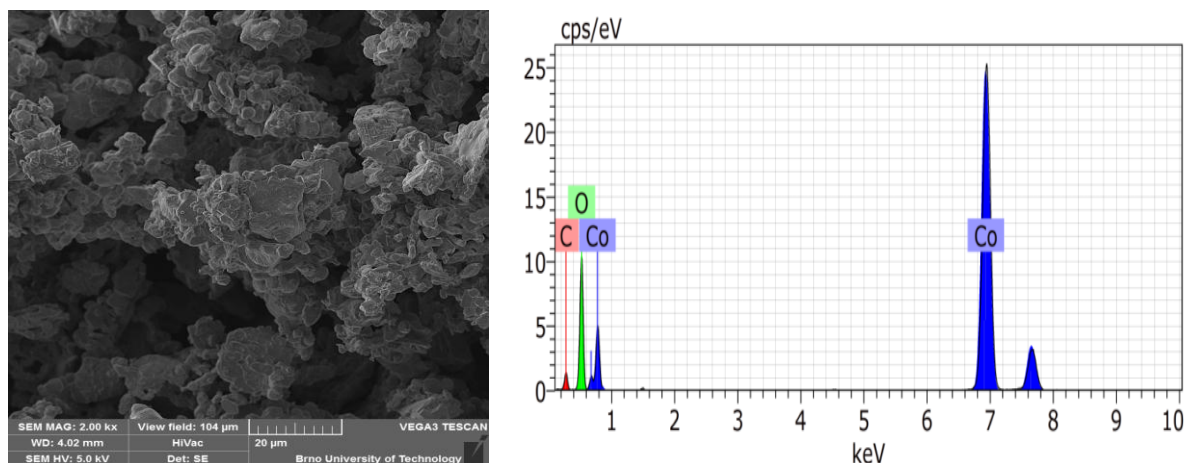
Pro rozpouštěcí proces byly zvoleny dvě rozpouštědla – Dimethylsulfoxid (DMSO) N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). Jako první bylo zvoleno polární rozpouštědlo DMSO, které je téměř netoxické a příznivá je i jeho cena. Druhou variantou použitého rozpouštědla pro separaci aktivního materiálu z katody bylo NMP. Oproti DMSO je rozpouštědlo NMP mnohonásobně více toxické, karcinogenní a mutagenní a především cenově draží, tudíž představuje jak environmentální, tak ekonomickou zátěž.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Rozpouštěcím procesem bylo z jednoho dílu katody o rozměrech 6,9x5 cm získáno 1,5984 g aktivního materiálu. Po jeho vysušení jsme pak obdrželi 1,3296 g. Tento vzorek byl následně zkoumán rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM) a podroben analýze pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie (EDS) a rentgenové difrakční krystalografie (XRD).

Analýzou získaného katodového materiálu byl potvrzen předpoklad, že se jednalo o akumulátor s katodovým materiálem LiCoO_2 .

Na Obrázku 2. je zobrazena částice katodového materiálu LiCoO_2 a EDS spektra z dané oblasti.



Obrázek 2: - Částice katodového materiálu LiCoO_2 s detekovanými EDS spektry

Pomocí EDS spekter byla detekována přítomnost kobaltu, kyslíku a uhlíku, který byl detekován navíc díky jeho velké přítomnosti v okolí. Lithium není možné díky jeho nízké molekulové hmotnosti pomocí EDS analýzy detekovat, proto není v prvkové analýze zastoupeno. Zastoupení jednotlivých detekovaných prvků je zobrazeno v Tabulce 2. Z dat vyplývá, že poměr atomárních procent u kyslíku a kobaltu je takřka 2:1, což odpovídá předpokladům pro katodový materiál LiCoO_2 .

Prvek	Atomové číslo	Série	Hmotnostní procento [wt.%]	Atomární procento [at.%]	Chyba (3 Sigma) [wt.%]
Uhlík	6	K-série	11,51	24,12	5,46
Kyslík	8	K-série	33,20	52,25	12,57
Kobalt	27	K-série	55,29	23,63	4,57

Tabulka 2: - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku LiCoO_2 určené pomocí EDS analýzy

5 ZÁVĚR

Při dosavadní práci byl rozpouštěcím procesem získán katodový materiál LiCoO_2 včetně uhlíkové příměsi z Li-Ion prizmatického akumulátoru mobilního telefonu. Pomocí provedených analýz jsme zjistili, že vzorek obsahuje i další příměsi které musí být odstraněny pomocí vysokoteplotního žíhání. Po tomto kroku by měl být získán čistý katodový materiál LiCoO_2 . Recyklovaná katoda bude dále charakterizována pomocí elektrochemických metod jako je cyklická voltametrie a galvanostatické cyklování.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vzniknul za finanční podpory projektu specifického výzkumu na VUT (č. FEKT-S-17-4595, Materiály a technologie pro elektrotechniku III).

REFERENCE

- [1] J. Heelan, E. Gratz. *Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes*. JOM, . Volume 68, 2016, 10.
- [2] L. Gaines. *The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course*, . Sustainable Materials and Technologies,. 2014, Sv. Volume 1, ISSN 2214-9937
- [3] B. Swain, *Recovery and recycling of lithium: A review, Separation and Purification Technology*, Volume 172, p. 388-403, ISSN 1383-5866, 2017